

# 紫外激光增强电离光谱方法进行火焰中痕量元素的灵敏检测

张在宣 丁大军 晏于模 刘航  
(中国计量科学院) (吉林大学物理系原子分子物理所)

邴贵德 任玉林 金钦汉  
(吉林大学化学系)

## Sensitive detection of trace elements in flames by UV laser enhanced ionization spectrometry

Zhang Zaixuan

(China Institute of Metrology, Hangzhou)

Ding Dajun, Yan Yumo, Liu Hang

(Institute of Atomic and Molecular Physics, Physics Department, Jilin University, Changchun)

Bing Guide, Ren Yulin, Jin Qinhan

(Chemistry Department, Jilin University, Changchun)

**Abstract:** Ultraviolet laser enhanced ionization spectrometry (UVLEIS) is used for trace element detection. The practical detection limit of sodium ( $\text{Na}3^2S_{1/2} 5^2P_{1/2,3/2}$ ) was shown to be  $10^{-12}\text{g/ml}$ .

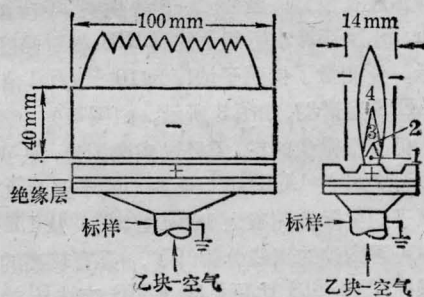
### 一、实验装置

激光增强电离光谱<sup>[1,2]</sup>的实验装置由紫外可调谐激光光源、原子化器和信号处理与检测系统等三部分组成<sup>[3]</sup>。

激光光源是用 Quanta Ray 脉冲调 Q YAG 倍频激光器泵浦的可调谐染料激光器,用 KDP 晶体倍频,采用角度位相匹配,自动跟踪调谐。脉冲重复率为 10 次/s,脉宽为 5ns,调谐扫描速度为 0.02nm/s,线宽小于  $0.4\text{cm}^{-1}$ ,单次脉冲能量为 1mJ/脉冲。激光应有恰当的强度,使原子达到饱和激发程度,以消除激光强度起伏对原子浓度检测的影响。

火焰的温场分布可分为四个区,如图 1(右)所示。1 为预热区,2 为第一反应区,3 为中间区,4 为第二反应区中间区的温度最高,对乙炔-空气火焰而言,该区温度约为  $2300^\circ\text{C}$ 。反应区的温度直接影

响原子化效率、原子按能级的布居数、受激原子的电离程度、热电离背景等等,均与激光增强电离信号有关。因此激光激发位置选择在中间区,在火焰喷口上约 4~12mm 为佳。



(左)原子化器及平板电极侧视图 (右)正视图

图 1 原子化器及电极结构图

实验所用的原子化器由原子吸收光谱仪的火焰燃烧头改装而成,见图2。其喷口长约为10 cm,通常用乙炔-空气混合气作为燃烧气体,乙炔流量约为0.08~0.14 L/分。在燃烧头喷口上方,用一对120 mm×80 mm、间距为14 mm、由铝片组成短路相连的平行平板作为阴极,燃烧头的喷口作为阳极,阴、阳极之间用耐温的绝缘材料隔绝,阳极与燃烧头支架(接地)间也用耐温的绝缘材料隔绝,并通过一个 $R=30\text{ k}\Omega$ 的电阻接地。在阴极与地之间加一个负高压,由作为阴极的平行平板电极来收集电离信号。平行平板与激光激发区的距离对电离信号的收集效率有很大的影响,原子被激发电离后,由于电子与离子质量相差很大,电子以快得多的速度到达阳极,而正离子速度慢,在激发区周围形成正离子鞘,对电场起屏蔽作用,影响了电离信号的收集,因此应该使阴极尽可能地靠近激发区,但平板电极离火焰中心区太近易被烧坏,为此采用水冷不锈钢管作为阴极,插入火焰中心,尽量靠近激发区,取得了较好的效果。在高压回路中串有 $R=30\text{ k}\Omega$ 的限流电阻,在接地前串接一块微安表,监测回路中的电流。由阳极收集的激光增强电离脉冲信号,经过电容 $C=0.001\text{ }\mu\text{F}$ 耦合到取样积分器处理,适当地选择取样积分器的参数,可以有效地抑制噪声,提高信噪比。经取样积分器处理的信号送入纪录仪的 $y$ 轴,纪录仪的 $x$ 轴与可调谐激光器同步扫描,在 $x-y$ 纪录仪上可直接画出原子的激光增强电离光谱图。也可用宽带示波器直接观察信号的波形。

## 二、实验结果与讨论

用亚沸水和高纯度的钠盐配制成不同浓度的标准溶液。将一固定浓度的标准液送入原子化器使其原子化,当用紫外可调谐激光器在钠原子激发线( $\text{Na } 3^2\text{S}_{1/2}-5^2\text{P}_{3/2}$ )285.281 nm附近扫描时,确定该线的峰值波长位置,当钠原子浓度为 $10^{-11}\text{ g/ml}$ 、 $10^{-12}\text{ g/ml}$ 及亚沸水所纪录的LEIS相对强度如图2所示。还测量了钠原子浓度为 $10^{-12}\text{ g/ml}$ 和亚沸水的LEIS光谱图,如图3所示。由图可知,实际上亚沸水仍有极微量的钠,但经过多次测量,原子浓度为 $10^{-12}\text{ g/ml}$ 的LEIS信号明显地高于亚沸水,因此钠原子的实际检测限为 $10^{-12}\text{ g/ml}$ 。从LEIS光谱图中可看到钠的双线分辨开了,具有较高的信噪比。采用UVLEIS比可见区LEIS方法<sup>[4]</sup>检测钠原子浓度的检测灵敏度要高一个量级。

采用紫外区可调谐激光器比可见区激光单步激发来说,由于光子能量大,使原子处于较高的激发

态,易于离化,LEI信号也大。另一方面,大多数原子的分析灵敏线处于紫外区,通常紫外激发能分析更多种元素。但是,原子从基态跃迁到较高激发态的几率小,而且紫外区激光的造价也高,也有不利之处。因而,对待分析的元素而言,究竟采用与原子跃迁相应的紫外谱线作为分析灵敏线,还是采用可见谱线,以获得最佳的效果要进行具体分析和通过实验确定。

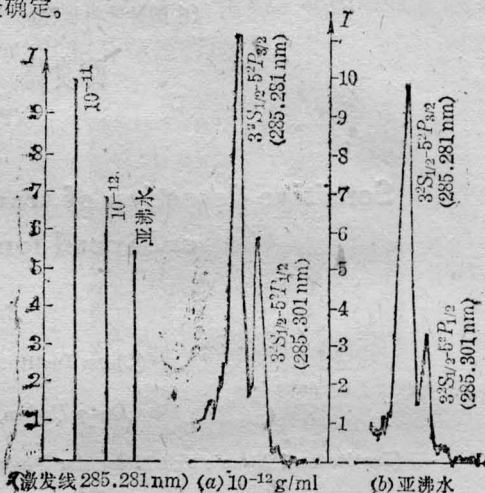


图2 不同浓度的LEIS强度比较(相对) 图3 标样 $10^{-12}\text{ g/ml}$ 与亚沸水中Na原子实际记录的LEIS对比

采用紫外谱线作为分析灵敏线时,需要恰当地控制激光强度,激光强度太低,不能达到饱和激发,影响分析的准确度,但激光强度太高,不仅使得分析的原子激发,而且也会使环境气体受激发电离,引起背景噪声,而这种背景噪声是与脉冲激光同步的,即使采用取样积分器也不能有效地抑制噪声,从而影响分析结果和原子的检测限。

由于大多数元素的原子的分析灵敏线处于紫外区,因此UVLEIS方法具有更广泛的元素分析范围,但很多原子紫外区的分析灵敏线相距很近,因而对激光器要求有更窄的线宽和更精确的激光波长标定。作者用紫外激光增强电离光谱方法对多种元素(Na、Pb、Ba、Mg、Mn、Bi、In、Rb、K等)进行了检测,其中七种元素(Na、Pb、Ba、Mg、Mn、In、Rb)的实际检测限达到 $10^{-9}\text{ g/ml}$ 。

## 参 考 文 献

- 1 Green R B *et al.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1976; **98**: 8517
- 2 Travis J C *et al.* *Anal. Chem.*, 1982; **54**: 1006A
- 3 丁大军 *et al.* *光谱学与光谱分析*, 1983; **3**(2): 91
- 4 晏于模 *et al.* *光谱学与光谱分析*, 1984; **4**(3): 1

(收稿日期:1987年4月13日)